

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 842 541

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

02 09084

⑤① Int Cl⁷ : D 21 H 19/32, B 41 M 5/00, B 41 J 2/01, C 01 B 33/46

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.07.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.01.04 Bulletin 04/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : EASTMAN KODAK COMPANY — US.

⑦② Inventeur(s) : PONCELET OLIVIER JEAN CHRIS-
TIAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : KODAK INDUSTRIE.

⑤④ **MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un matériau destiné à
la formation d'images par impression par jet d'encre présen-
tant une très bonne tenue des couleurs au cours du temps.

Ledit matériau comprend un support et au moins une
couche réceptrice d'encre, ladite couche réceptrice d'encre
comprenant au moins un liant hydrosoluble et au moins un
polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon
un procédé de préparation consistant à traiter un halogénu-
re d'aluminium avec un mélange d'au moins un alcoxyde de
silicium ne comportant que des substituants hydrolysables
et d'au moins un alcoxyde de silicium comportant un subs-
tituant non hydrolysable, par un alcali aqueux en présence
de groupes silanol, la concentration en aluminium étant
maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire
étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al
étant maintenu entre 2,3 et 3; puis à agiter le mélange obte-
nu à température ambiante en présence de groupes silanol
pendant une durée suffisante pour former le polymère d'alu-
minosilicate hybride.

FR 2 842 541 - A1



MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous
15 pression ($3 \cdot 10^5$ Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que
20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent
25 ensuite entre deux plaques défectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.
30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être
5 formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il
10 pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation
15 de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

20 Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés
25 suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées.
30 Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une

couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par DuPont ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au

moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "substituant non hydrolysable" désigne un substituant qui ne se sépare pas de l'atome de silicium au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. De tels substituants sont par exemple l'hydrogène, le fluor ou un groupe organique. Au contraire l'expression "substituant hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse dans les mêmes conditions.

Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dans lequel l'atome d'aluminium ne porte que des substituants hydrolysables et l'atome de silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable.

De même, l'expression "précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un précurseur obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des

substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable. C'est ce substituant non hydrolysable que l'on va retrouver dans le matériau polymère d'aluminosilicate hybride de la présente invention.

D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un
5 composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables et un composé "modifié" est un composé qui comporte un substituant non hydrolysable.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression
10 par jet d'encre existant sur le marché.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

les figures 1 à 3 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate utilisés à titre comparatif et utilisés dans la
15 présente invention,

les figures 4 à 10 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet
20 d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester, de polyméthylmétacrylate, d'acétate de cellulose, ou de polychlorure de vinyle, et tout autre matière appropriée. Le support utilisé dans l'invention peut également être en
25 papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated Paper (RC Paper) et est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du
30 support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être la gélatine ou le polyvinyle alcool. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyle alcool chez Nippon Gohsei, ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié est formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué

par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés et (iii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium modifiés.

Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium modifié ou non contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate. Un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, est particulièrement préféré.

De préférence, les composés de silicium sont utilisés sous la forme d'alcoxydes.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés. De même, on peut utiliser un seul alcoxyde de silicium modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium modifiés.

De préférence, on réalise un mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium non modifié et au moins un alcoxyde de silicium modifié.

Un alcoxyde de silicium non modifié peut être représenté par la formule $\text{Si}-(\text{OR})_4$, et un alcoxyde de silicium modifié peut être représenté par la formule $\text{R}'\text{-Si}-(\text{OR})_3$,
où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, ou un groupe vinyle.

De préférence, l'alcoxyde de silicium non modifié est l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle, et l'alcoxyde de silicium modifié est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

Le rapport alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium, et est de préférence voisin de 1.

Dans la pratique, on réalise tout d'abord le mélange alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool. Ledit alcool est de préférence de l'éthanol, utilisé en quantité suffisante pour obtenir un mélange limpide et homogène une fois les composés de silicium mélangés au composé d'aluminium. Puis, on ajoute ce mélange au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 240 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,3 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et

de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650
5 mmoles/heure.

L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être
10 souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par
15 exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère
20 d'aluminosilicate hybride.

Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a).
25 L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate hybride résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration. L'introduction de substituants non hydrolysables, tels que des fonctions organiques, permet de donner par exemple un caractère organophile aux polymères
30 d'aluminosilicates hybrides obtenus.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en oeuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate hybride peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale 200-600 cm^{-1} une bande large située à $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que les bandes correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable du silicium pouvant se juxtaposer aux autres bandes. Le spectre Raman est réalisé sur le polymère d'aluminosilicate hybride obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

La présente invention concerne également la composition destinée à être couchée sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus. Pour réaliser cette composition, le liant hydrosoluble est dilué dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires. Lorsque le polymère d'aluminosilicate hybride tel que décrit ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous la forme de poudre, cette poudre doit être très fine.

La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être appliquée couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 100 et 200 μm à l'état humide. La composition formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du support. Il est également possible de prévoir au dos du support

revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc...

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 5 μm et 50 μm à l'état sec. Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une telle couche réceptrice d'encre présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

1) Préparation de différents aluminosilicates.

Exemple 1

On prépare un polymère d'aluminosilicate sous forme de sphères creuses selon le procédé décrit dans le brevet US-A-6 254 845.

On dissout de l'orthosilicate de sodium dans de l'eau purifiée pour obtenir 50 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. Séparément, on dissout de chlorure d'aluminium dans de l'eau purifiée pour obtenir 67,15 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. La solution de chlorure d'aluminium est mélangée à vitesse élevée avec la solution aqueuse d'orthosilicate de sodium. A ce stade, la concentration en aluminium est de $5,7 \times 10^{-2}$ mol/l. Le rapport molaire Al/Si est égal à 1,34. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. On obtient une suspension qui est filtrée en utilisant un filtre à membrane pour

éliminer les sous-produits tels que le chlorure de sodium. On récupère le rétentat qui a adhéré au filtre, et on y ajoute 120 ml d'eau purifiée. Le mélange est dispersé par ultrasons pendant 1 heure puis chauffé pendant 5 jours à 80°C, lavé à l'eau purifiée, et séché aux conditions normales de température et de pression, puis
5 lyophilisé. On obtient un polymère d'aluminosilicate sous forme de particules sphérique creuses. Ce polymère est identifié par sa signature ou spectre Raman représenté figure 1.

Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par
10 laser: 1064 nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir hémi-cylindrique. Les échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car les matériaux utilisés dans la présente invention sont riches en eau et le spectre
15 infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature Raman appartiennent à la même famille.

Exemple 2

A 10 l d'eau osmosée on ajoute 0,45 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$.
20 Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 0,25 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au
25 travers d'un lit formé de 100 g de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 60 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, on ajoute 1,05 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu
30 réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 24 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur

le lit de billes de verre. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on rajoute 0,3 moles de NaOH 3M en 5 minutes. La concentration en aluminium est égale à $4,3 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. La figure 2 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman.

L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère obtenue pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par séditions successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis, le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en masse de polymère d'aluminosilicate hybride. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate hybride sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 3

On reproduit l'exemple 2 en utilisant, pour la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié, un mélange d'éthanol (3168 g), d'orthosilicate de tétraéthyle et de 3-chloropropyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 0,25 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate tétraéthyle/3-chloropropyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. La figure 3 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 2 en utilisant, pour la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié, un mélange d'éthanol (44,6 g), d'orthosilicate de tétraéthyle et de n-butyltriméthoxysilane en quantité correspondant à 0,25 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate tétraéthyle/n-butyltriméthoxysilane égal à 1 en moles de silicium.

Exemple 5

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$.

Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride, on ajoute 10,5 moles de NaOH 3M en quatre heures. La concentration en aluminium est égale à $4,3 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m^2) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

Exemple 6

A 75 l d'eau osmosée on ajoute 15 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, puis 3,5 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre. Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 8,34 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu très

énergiquement. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 20 minutes jusqu'à obtenir un milieu limpide et homogène. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, on ajoute au milieu réactionnel 45 moles de NaOH dissoutes dans 75 litres d'eau osmosée, et ceci en 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride sous forme de suspension. L'étape c) du procédé de préparation consiste à ajouter 676 g de HCl 37% préalablement étendu à 5 litres, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate hybride. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

2) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur les polymères d'aluminosilicates préparés selon les exemples 1 à 6, ainsi qu'une dispersion aqueuse d'alumine pyrogénée (CAB-O-SPERSE® PG003 commercialisé par Cabot), une solution aqueuse de silice colloïdale (Ludox™ TMA commercialisé par DuPont de Nemours) et de la boehmite (Disperal™ HP 14/2 commercialisé par Sasol).

Toutes les compositions sont obtenues en mélangeant:

15,22 g d'eau
3 g d'agent receveur (matière sèche)
4 g d'alcool polyvinylique.

Lorsque l'agent receveur est sous forme de poudre, il est nécessaire de broyer finement les particules au préalable.

3) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur un support du type Resin Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 2 au moyen d'un filmographe à spirale de 125 μm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher pendant 1 nuit à l'air ambiant (21°C).

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau I ci-dessous en précisant l'agent receveur utilisé dans la couche réceptrice d'encre:

Tableau I

| Matériau | Agent receveur dans la couche réceptrice d'encre |
|---------------|--|
| Ex 7 (comp.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 1 |
| Ex 8 (inv.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 2 |
| Ex 9 (inv.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 3 |
| Ex 10 (inv.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 4 |
| Ex 11 (inv.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 5 |
| Ex 12 (inv.) | Aluminosilicate préparé selon l'exemple 6 |
| Ex 13 (comp.) | CAB-O-SPERSE® PG003 |
| Ex 14 (comp.) | Ludox™ TMA |
| Ex 15 (comp.) | Boehmite (Disperal™ HP 14/2) |

4) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre

Vannier-Photelec qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du densitomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs. Si les pertes de densité sont inférieures à 10%, pour toutes les couleurs, on considère que le matériau permet d'obtenir une impression particulièrement stable.

La figure 4 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les quatre couleurs de la mire au bout d'une semaine pour les exemples 11, 12, 13 et 14. Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune. On remarque que les matériaux selon l'invention (Ex 11 et 12) présentent une tenue des couleurs dans le temps très supérieure à celle observée pour les matériaux contenant d'autres agents receveurs inorganiques disponibles sur le marché (Ex 13 et 14).

Les figures 5 à 9 représentent le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale à 0,5 pour les quatre couleurs de la mire pendant trois semaines pour les exemples 7, 8, 9, 10 et 15 respectivement. Là encore, les figures montrent clairement que les matériaux selon l'invention (Ex 8 à 10 correspondant aux figures 6 à 8) présentent une tenue des couleurs très supérieure à celle observée pour les matériaux contenant des agents receveurs inorganiques disponibles sur le marché (Ex 7 et 15) et sont stables pour toutes les couleurs. Par contre, on observe jusqu'à 90% de perte de densité pour les couleurs magenta et cyan pour les Exemples comparatifs 7 et 15 correspondant aux figures 5 et 9.

On reproduit les tests en utilisant une imprimante Epson 640 et l'encre Epson associée pour les matériaux des exemples 7, 11, 12 et 13. La figure 10 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale à 0,5 pour les quatre couleurs de la mire au bout d'une semaine pour lesdits exemples 7, 11, 12 et 13 respectivement. Les couleurs des matériaux selon l'invention (Ex 11 et 12) sont particulièrement stables par rapport aux matériaux des exemples comparatifs 7 et 13.

5) Mesure de la brillance

On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous:

5

Tableau II

| Matériau | Brillance (%) |
|--------------|---------------|
| Ex 7 (comp.) | 2 |
| Ex 11 (inv.) | 60 |
| Ex 12 (inv.) | 55 |

Les résultats du tableau II montrent que les matériaux selon la présente invention permettent d'obtenir un aspect brillant, recherché pour reproduire l'aspect brillant des photographies développées par un procédé argentique traditionnel.

10

REVENDICATIONS

- 1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant
5 hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:
- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non
10 hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en
15 aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
 - b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour
20 former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
 - c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).
- 2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a)
25 pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium.
- 3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes silanol
30 utilisés pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.

- 4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $1,4 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ mol/l}$.
- 5 5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $4,3 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ mol/l}$.
- 10 6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 2,3.
- 15 7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 3.
- 20 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 25 9 - Matériau selon la revendications 1, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) d'au moins
- 30 un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables,

et (iii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

- 5 10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et au moins un alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

10

- 11 - Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium.

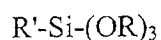
15

- 12 - Matériau selon la revendication 11, dans lequel le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est égal à 1 en moles de silicium.

20

- 13 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel l'alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est représenté par la formule

25



où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone
R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

30

- 14 - Matériau selon la revendication 13, dans lequel R' représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.
- 5 15 - Matériau selon la revendication 14, dans lequel ledit alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.
- 10 16 - Matériau selon la revendication 10, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.
- 15 17 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend entre 5 et 95% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.
- 18 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.
- 20 19 - Composition destinée à être couchée sur un support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

1/10

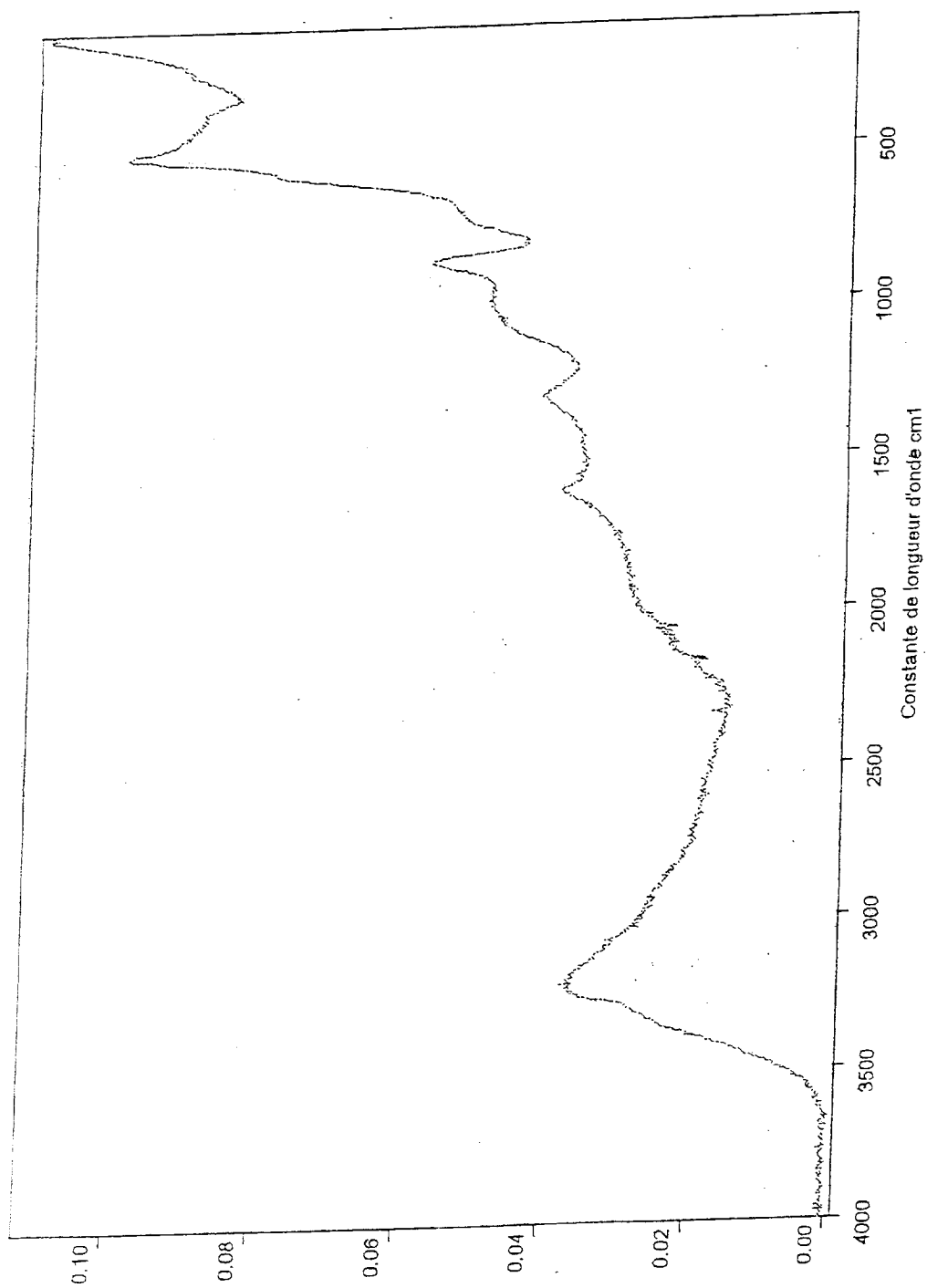


FIG. 1

2/10

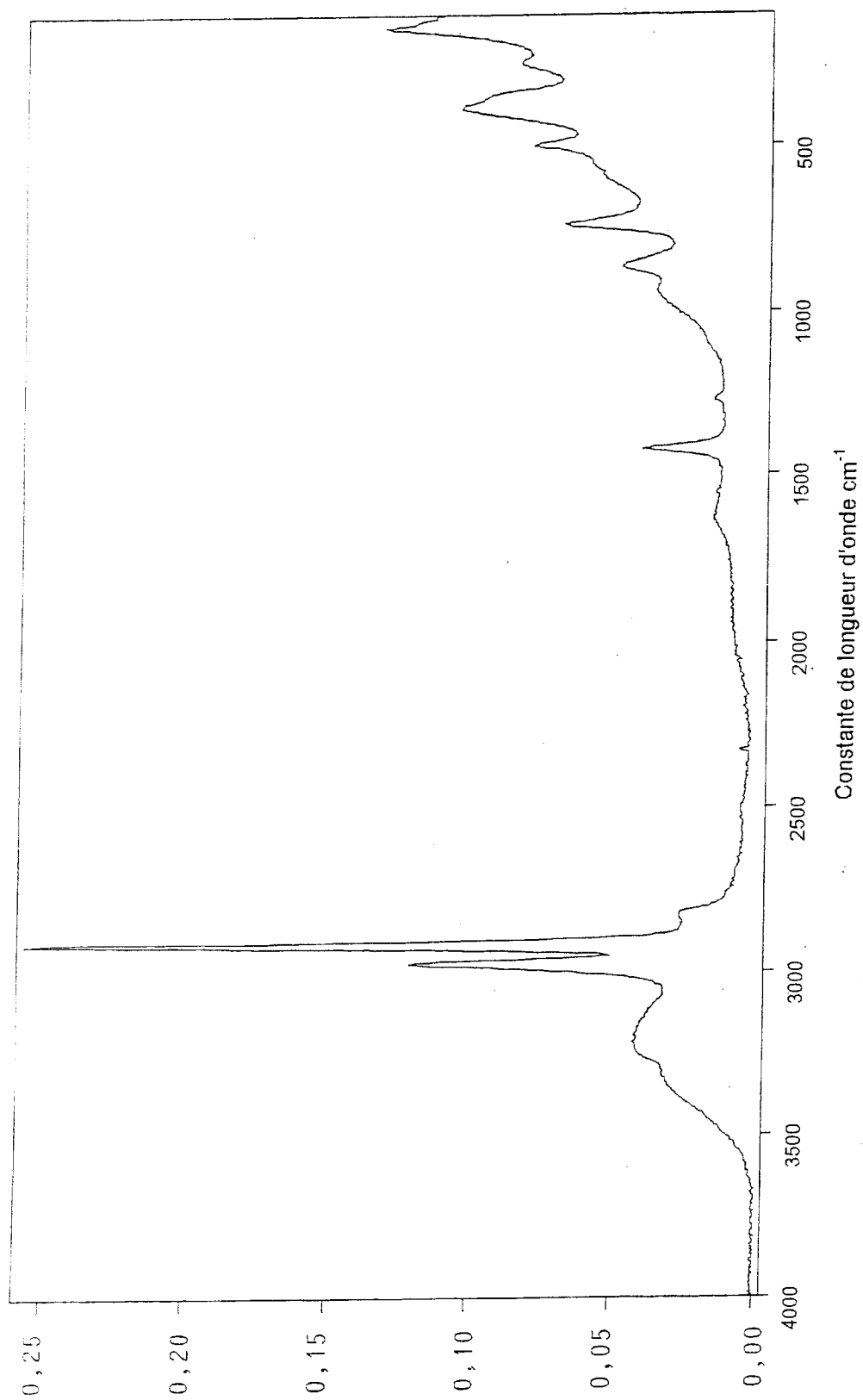


FIG. 2

3/10

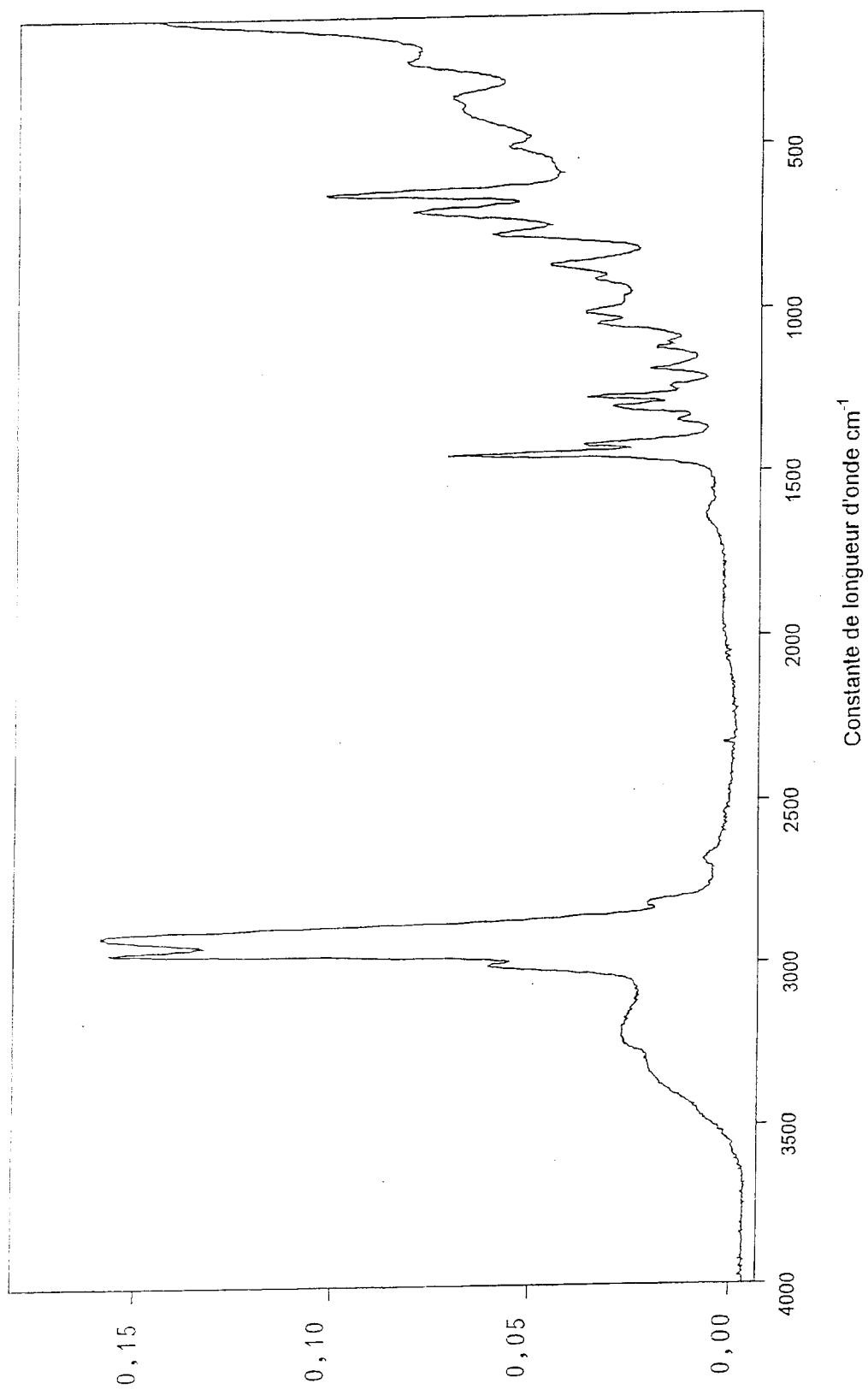


FIG. 3

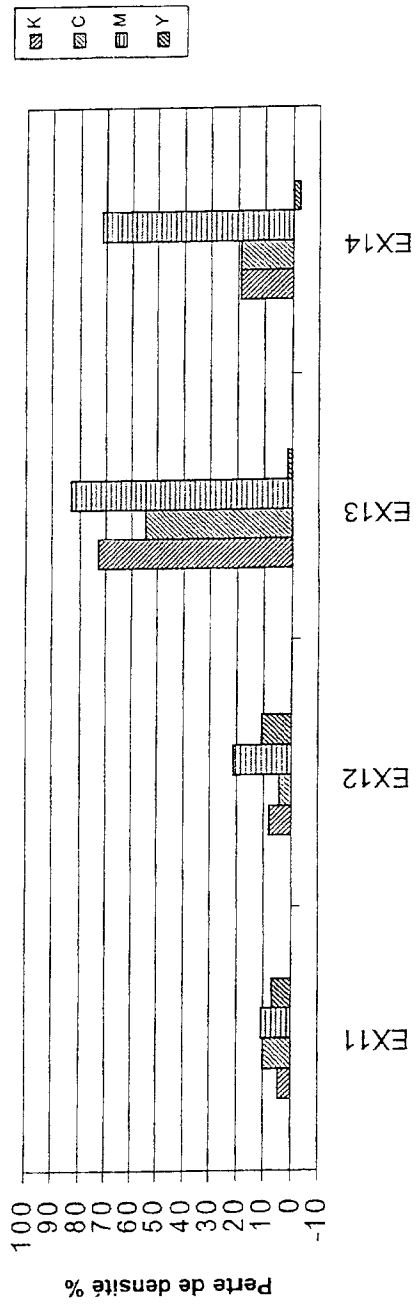


FIG. 4

5/10

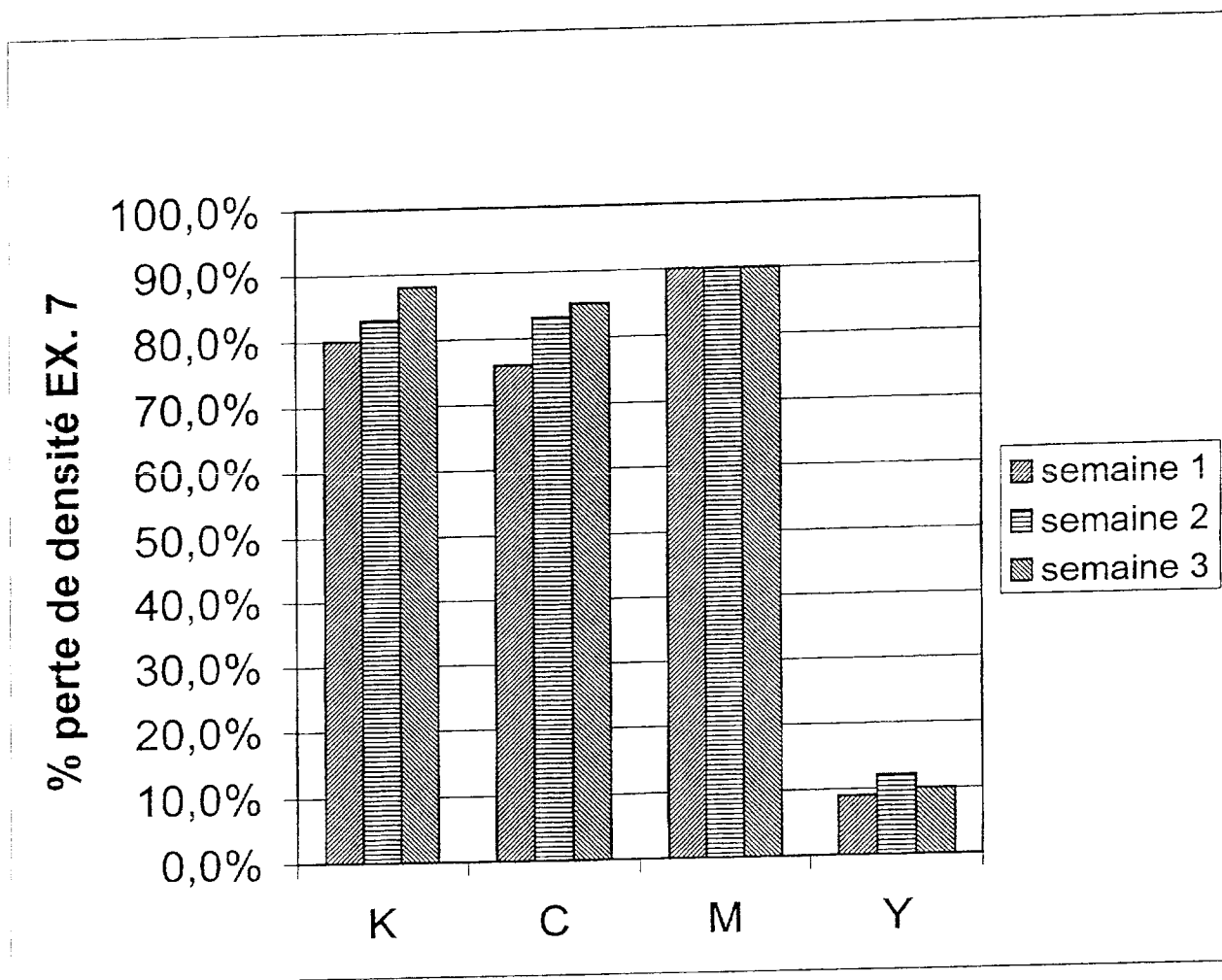


FIG. 5

6/10

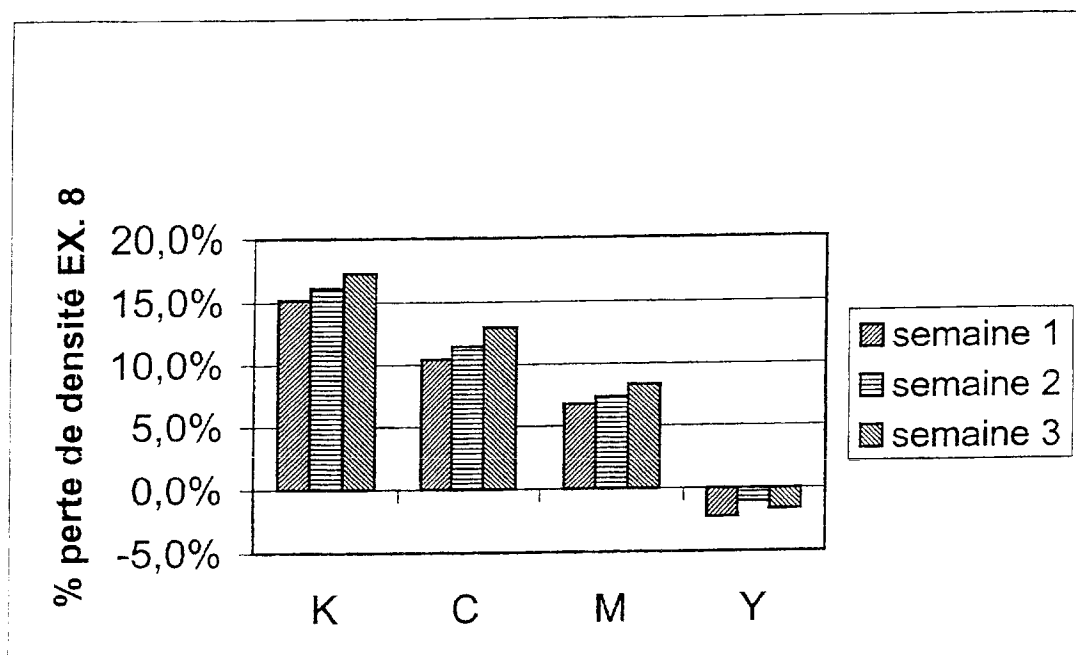


FIG. 6

7/10

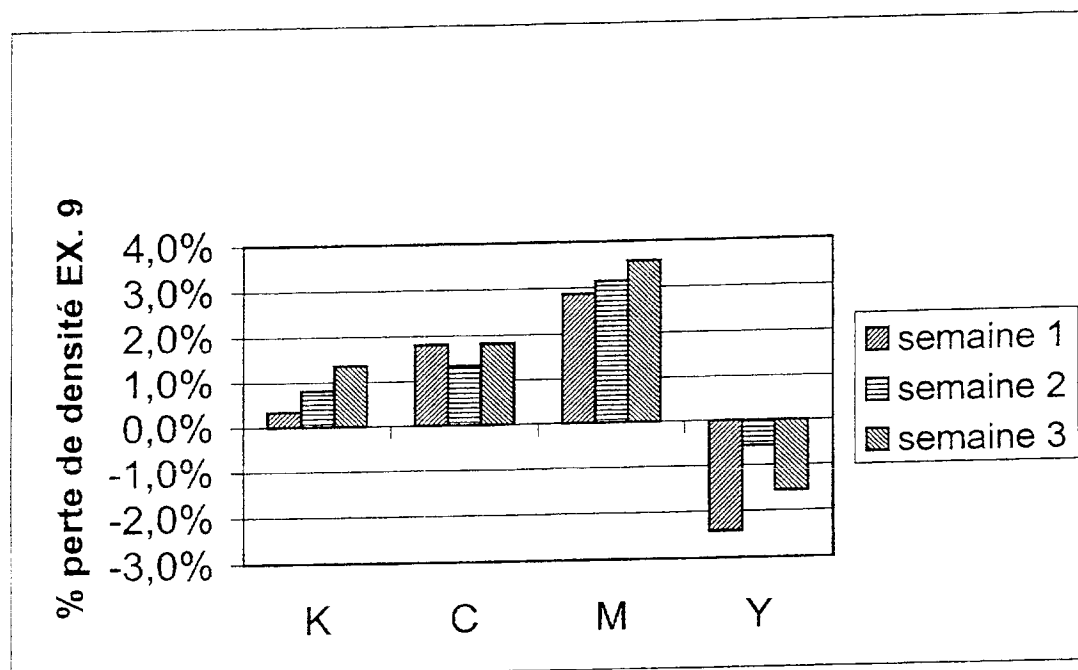


FIG. 7

8/10

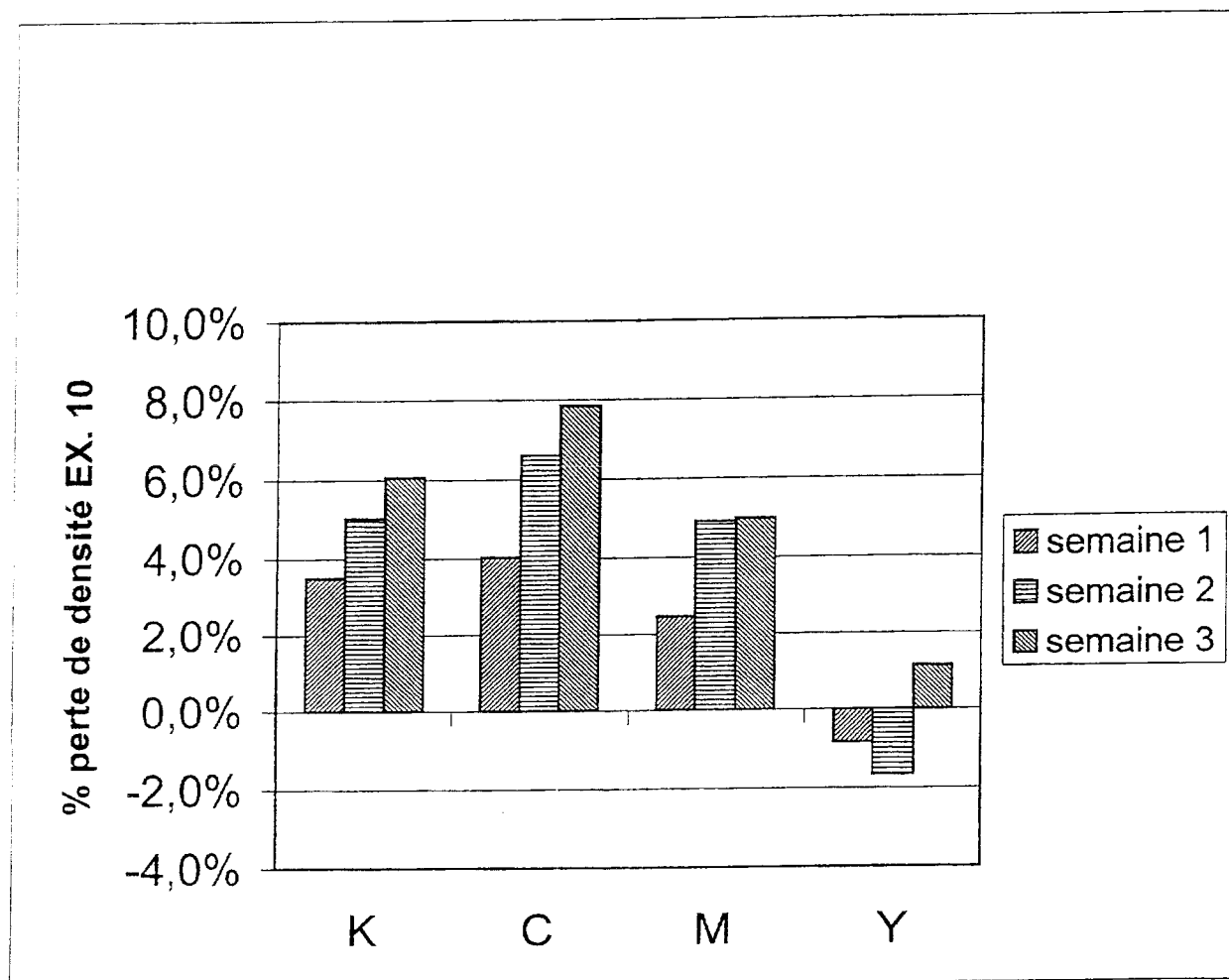


FIG. 8

9/10

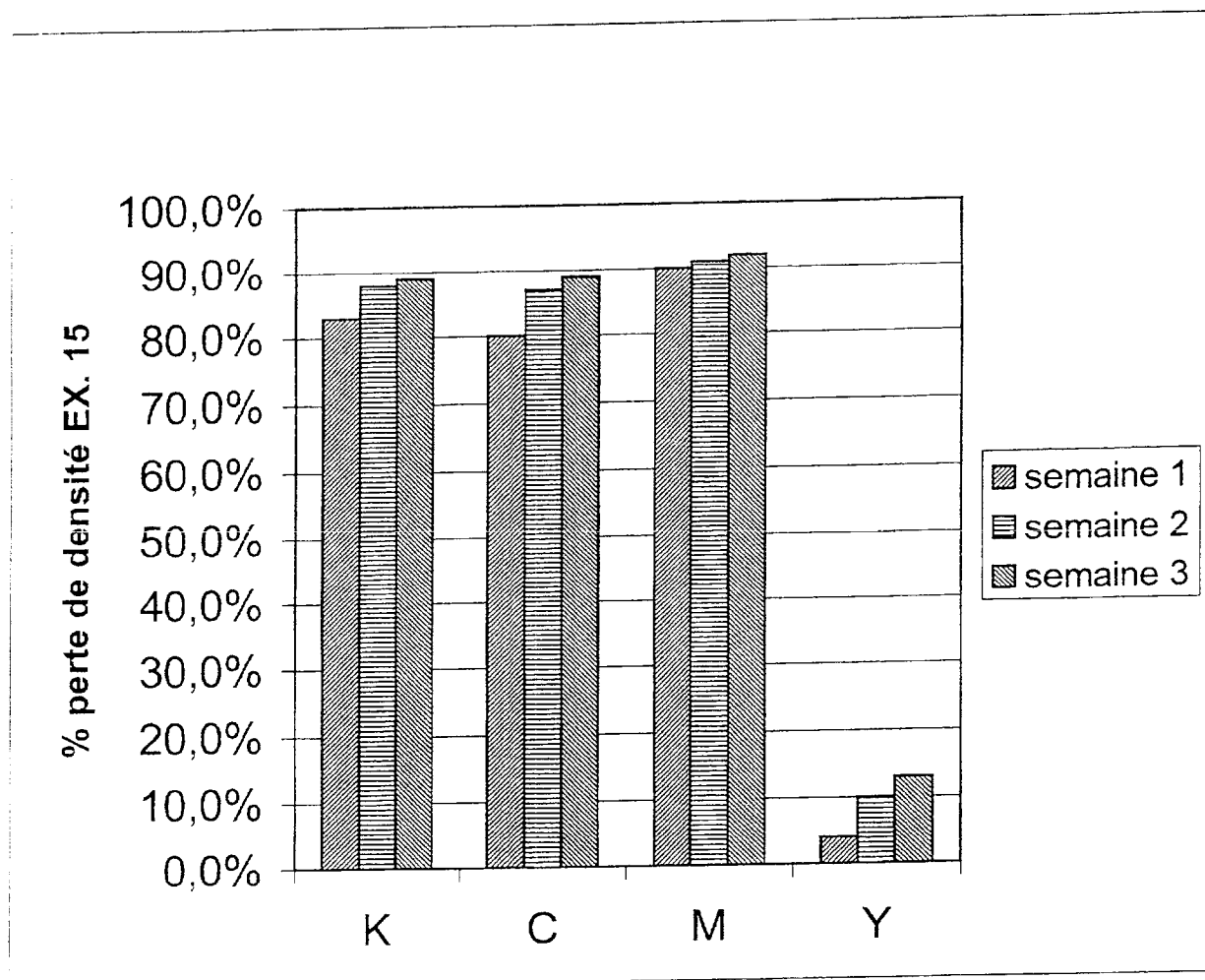


FIG. 9

10/10

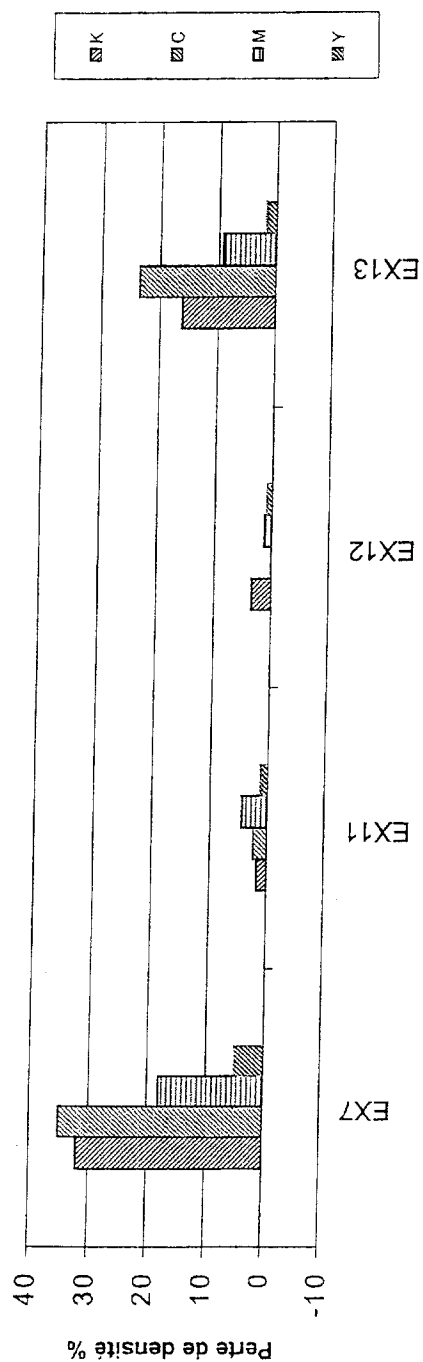


FIG. 10



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 621868
FR 0209084

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---------------------------------------|---|----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| A | EP 1 120 281 A (OJI PAPER CO) 1 août 2001 (2001-08-01) * alinéa '0248!; exemples I-22 * * alinéa '0174! - alinéa '0176! * * tableau 2 * | 1-19 | D21H19/32 B41M5/00 B41J2/01 C01B33/46 |
| A,D | US 6 254 845 B1 (KAKUTO YASUKO ET AL) 3 juillet 2001 (2001-07-03) * revendications * * exemples * | 1-19 | |
| A | US 6 274 226 B1 (LONDO MICHAEL G ET AL) 14 août 2001 (2001-08-14) * revendications * * exemples * | 1-19 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | | | B41M |

3

EPO FORM 1503 12 99 (P04C14)

Date d'achèvement de la recherche

2 avril 2003

Examineur

Martins Lopes, L

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : arrière-plan technologique
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0209084 FA 621868**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'02-04-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|----|---|------------------------|
| EP 1120281 | A | 01-08-2001 | JP | 2001277712 A | 10-10-2001 |
| | | | JP | 2001341412 A | 11-12-2001 |
| | | | EP | 1120281 A1 | 01-08-2001 |
| | | | US | 2001016249 A1 | 23-08-2001 |
| US 6254845 | B1 | 03-07-2001 | JP | 3200623 B2 | 20-08-2001 |
| | | | JP | 10236818 A | 08-09-1998 |
| US 6274226 | B1 | 14-08-2001 | AU | 6793800 A | 19-03-2001 |
| | | | WO | 0114147 A1 | 01-03-2001 |